

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005627

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-080249
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 0 2 4 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

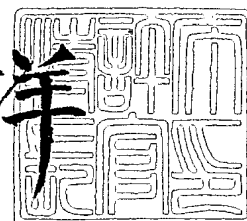
J P 2 0 0 4 - 0 8 0 2 4 9

出 願 人
Applicant(s): 株式会社荏原製作所
京セラ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 032077
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01D
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 森 洋一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 西川 忠一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 大里 雅昭
【発明者】
 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
 【氏名】 永野 三郎
【発明者】
 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
 【氏名】 田邊 義弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【特許出願人】
 【識別番号】 000006633
 【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100089705
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区
 ユアサハラ法律特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 社本 一夫
 【電話番号】 03-3270-6641
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075236
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗田 忠彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092015
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 桜井 周矩
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092886
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村上 清

【選任した代理人】
【識別番号】 100102727
【弁理士】
【氏名又は名称】 細川 伸哉
【選任した代理人】
【識別番号】 100112634
【弁理士】
【氏名又は名称】 松山 美奈子
【選任した代理人】
【識別番号】 100114904
【弁理士】
【氏名又は名称】 小磯 貴子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 051806
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0201070

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 2】

フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又はCOを含む被処理ガスを除害処理する方法であって、当該被処理ガスに酸素を添加して水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 3】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と、フッ素含有化合物を含む被処理ガスとを、550℃～850℃の温度で接触させる請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを、最初に500～700℃の温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させ、次に650～800℃の範囲であって、最初の温度よりも50～150℃高い温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させる請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置。

【請求項 7】

フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又はCOを含む被処理ガスを除害処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラム、上記被処理ガスを処理カラムに導入する前に上記被処理ガスに酸素を添加する手段若しくは上記処理カラムに酸素を導入する酸素導入管を具備することを特徴とする装置。

【請求項 8】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している請求項 6 又は 7 に記載の装置。

【請求項 9】

処理カラムの中空内部が550℃～850℃に加熱される請求項 6～8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 10】

処理カラムが2段直列に接続されており、1段目の処理カラムの中空内部が500～700℃に加熱され、2段目の処理カラムの中空内部が650～800℃の範囲であって、1段目の処理カラムの中空内部の温度よりも50～150℃高い温度に加熱される請求項 6～8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 11】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理してフッ素を回収する方法であって、当該被

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 2】

フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又はCOを含む被処理ガスを除害処理する方法であって、当該被処理ガスに酸素を添加して水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 3】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と、フッ素含有化合物を含む被処理ガスとを、550℃～850℃の温度で接触させる請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを、最初に500～700℃の温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させ、次に650～800℃の範囲であって、最初の温度よりも50～150℃高い温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させる請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する装置であって、
上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置。

【請求項 7】

フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又はCOを含む被処理ガスを除害処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラム、上記被処理ガスを処理カラムに導入する前に上記被処理ガスに酸素を添加する手段若しくは上記処理カラムに酸素を導入する酸素導入管を具備することを特徴とする装置。

【請求項 8】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している請求項 6 又は 7 に記載の装置。

【請求項 9】

処理カラムの中空内部が550℃～850℃に加熱される請求項 6～8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 10】

処理カラムが2段直列に接続されており、1段目の処理カラムの中空内部が500～700℃に加熱され、2段目の処理カラムの中空内部が650～800℃の範囲であって、1段目の処理カラムの中空内部の温度よりも50～150℃高い温度に加熱される請求項 6～8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 11】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理してフッ素を回収する方法であって、当該被

処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 12】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と、フッ素含有化合物を含む被処理ガスとを、550℃～850℃の温度で接触させる請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを、最初に500～700℃の温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させ、次に650～800℃の範囲であって、最初の温度よりも50～150℃高い温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させる請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 15】

フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理してフッ素を回収する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置。

【請求項 16】

水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している請求項 15 に記載の装置。

【請求項 17】

処理カラムの中空内部が550℃～850℃に加熱される請求項 15 又は 16 に記載の装置。

【請求項 18】

処理カラムが2段直列に接続されており、1段目の処理カラムの中空内部が500～700℃に加熱され、2段目の処理カラムの中空内部が650～800℃の範囲であって、1段目の処理カラムの中空内部の温度よりも50～150℃高い温度に加熱される請求項 15 又は 16 に記載の装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素含有化合物を含むガスの処理方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素含有化合物を含むガスの処理に関する。特に、本発明は、半導体工業において半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や、酸化膜等の各種成膜をエッチングする工程から排出されるフッ素含有化合物、特にPFCを含む排ガスを処理する方法及び装置に関する。更に、本発明は、フッ素含有化合物に加えて、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、 HF 、 HCl 、 HBr 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 COF_2 等の酸性ガスやCOを含む排ガスを効率よく除害処理することができる排ガスの処理方法及び処理装置に関する。また、本発明の他の側面では、本発明は、フッ素含有化合物を含むガスからフッ素を回収する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体工業においては、半導体製造工程中に多種類の有害ガスが使用されており、環境中への排気による環境汚染が懸念される。特に、半導体工業における半導体製造装置内面のクリーニング工程や、エッチング工程或いはCVD工程などにおいては、 CHF_3 などのフッ化炭化水素や、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_8 、 SF_6 、 NF_3 などのパーフルオロ化合物（PFC）などのフッ素含有化合物が用いられており、これらのプロセスからの排ガス中に含まれるフッ素含有化合物は、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確立が急務とされている。

【0003】

フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法としては、例えば、酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を含む処理剤を用いて排ガス中のフルオロカーบอนを分解処理する方法（特許文献1）；酸化アルミニウム及びアルカリ土類金属の酸化物を含む処理剤を用いて排ガス中のフッ化硫黄を分解処理する方法（特許文献2）；酸化アルミニウム及びリチウム化合物を含む処理剤を用いて排ガス中のフルオロカーบอนを分解処理する方法（特許文献3）；アルミナ及びアルカリ土類金属化合物、及び場合によっては銅、錫、バナジウム等の金属の酸化物を含む処理剤を用いて排ガス中のフッ素化合物を分解処理する方法（特許文献4）；アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物又はアルカリ金属フッ化物を含有させた酸化カルシウム又は酸化マグネシウムにより構成される処理剤を用いて排ガス中のハロゲン化ガスを分解処理する方法（特許文献5）；などが提案されている。

【0004】

【特許文献1】 特開2002-224565号公報

【特許文献2】 特開2002-370013号公報

【特許文献3】 特開2003-71244号公報

【特許文献4】 特開2001-190959号公報

【特許文献5】 特開2000-157837号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記のような従来の処理方法は、処理温度が800～1000℃と高いため、処理装置の熱による劣化が速く、装置のエネルギー消費量も大きいという問題があった。また、従来の処理剤は、使用寿命が短くて交換頻度が高いという問題を包含していた。例えば、特許文献1～3に開示されている方法では、PFCを酸化アルミニウム（アルミナ）と反応させてフッ化アルミニウムを生成させることによってPFCを分解している。しかしながら、酸化アルミニウムの反応活性が低いので、この反応を効率よく進行させるためには、高温の反応条件が必要である。更に、生成したフッ化アルミニウムが酸化アルミニウムの表面に層を形成し、これによって酸化アルミニウムが被毒されて短時間で触媒活性を失うために、処理剤の交換頻度が高くなってしまいうという問題がある。

【0006】

更に、近年、フッ素の原料となる螢石の資源枯渇が問題となっており、フッ素の回収・再利用が重要な課題となっているが、PFCを分解してフッ化アルミニウムを生成させる場合、フッ化アルミニウムは水にも酸にもアルカリにも溶解しない化合物であるため、フッ化アルミニウムからフッ素を回収するのは、コスト的、技術的に難しい。

【0007】

本発明の目的は、かかる従来技術の課題を解決し、PFCを低温でも効率よく分解することができ、更に分解した生成物からフッ素を効率よく回収して再利用に供することのできるフッ素含有化合物含有排ガスの処理方法及び処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決する新規な排ガス処理方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、PFCを水酸化アルミニウムと反応させて、水酸化アルミニウムの水酸基の水素によってフッ素をフッ化水素とし、次に生成したフッ化水素を水酸化カルシウムと反応させてフッ化カルシウムを生成させることによって、PFCなどのフッ素含有化合物を従来法よりも低い温度で効率よく分解処理することができることを見出し、本発明を完成するに到った。即ち、本発明の一態様は、フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法に関する。

【0009】

本発明方法により処理することのできるフッ素含有化合物としては、 CHF_3 等のフッ化炭化水素、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 NF_3 などのパーフルオロ化合物（PFC）等を挙げることができる。このようなフッ素含有化合物を含むガスとしては、半導体工業で半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や、各種製膜をエッチングする工程で排出される排ガスなどを挙げることができる。

【0010】

また、本発明方法によれば、PFCなどに加えて、酸化性ガス、酸性ガスなども分解処理することができる。したがって、本発明の他の態様は、フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガスを含む被処理ガスを除害処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法に関する。

【0011】

半導体製造工程から排出される排ガス中には、PFCばかりでなく、他に F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、 HF 、 SiF_4 、 COF_2 、 HCl 、 HBr 、 SiCl_4 、 SiBr_4 等の酸性ガスなどが含まれる場合がある。 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガスは、湿式処理しようとした場合には水だけでは完全に処理することができず、アルカリ剤や還元剤を使用する必要があり、管理や装置が複雑になる上にコストがかかる等の問題点があった。本発明方法によれば、これらの酸化性ガスや酸性ガスも、PFC等のフッ素含有化合物と共に分解処理することができる。

【0012】

また、半導体製造工程から排出される排ガス中には、 CO が含まれる場合もあり、更に CO はPFCの分解時に副生成物として発生する場合があるため、これを分解除去する必要がある。本発明の他の態様に係る方法によれば、フッ素含有化合物、酸化性ガス、酸性ガスに加えて、 CO をも分解除去することができる。この場合には、被処理ガスに酸素を添加することによって、 CO を分解処理することができる。この場合、酸素を添加する時期は、被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させる前であっても、あるいはこれらを接触させる際であってもよい。即ち、本発明の他の態様は、フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又は CO を含む被処理ガスを除害処理する方法であって、当該被処理ガスに酸素を添加して水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする

方法に関する。

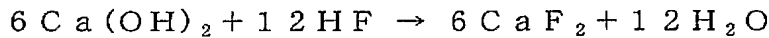
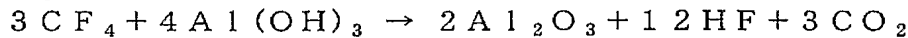
【0013】

本発明方法によれば、被処理ガス中のフッ素含有化合物などは、まず水酸化アルミニウムと反応してHFに転化され、次にこれが水酸化カルシウムと反応してフッ化カルシウムとなる。排ガス中のPFCとしてCF₄、酸化性ガスとしてF₂、酸性ガスとしてSiF₄を本発明方法によって分解処理する反応を下記に示す。

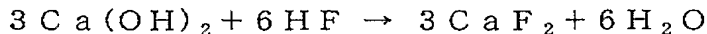
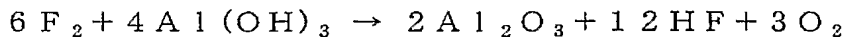
【0014】

【化1】

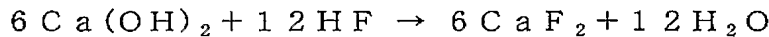
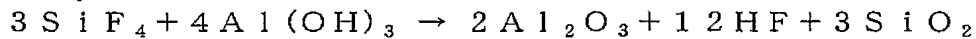
CF₄の分解



F₂の分解



SiF₄の分解



【0015】

また、被処理ガス中若しくは処理反応中に生成するCOを分解する場合には、被処理ガスに酸素を加えて水酸化アルミニウム及び水酸化カルシウムの混合物を含む処理剤と接触させる。COは、接触反応器内において酸素によって酸化分解されてCO₂となる（下式参照）。

【0016】

【化2】



【0017】

なおこの場合、被処理ガスに酸素を添加する時期は、被処理ガスを処理剤と接触させる前であってもよく、或いは被処理ガスと処理剤とを接触させる際に行ってもよい。

本発明方法では、従来の酸化アルミニウムを用いる場合と異なり、アルミニウムの水酸化物をフッ素含有化合物などと反応させてフッ素含有化合物をHFとして分解し、次に生成したHFをカルシウムの水酸化物と反応させてフッ化カルシウムに転化させる。本発明者らの研究によれば、水酸化アルミニウムは、従来用いられていた酸化アルミニウムと比べてフッ素含有化合物との反応性が高く、従来法よりも低い温度で効率的に反応を進行させることができることが分かった。よって、高温の使用に伴う反応装置の熱による劣化を抑え、装置のエネルギー消費量を低減することができる。

【0018】

また、上記の式から理解できるように、本発明方法によって水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を用いて、フッ素含有化合物を含む排ガスを処理すると、PFCや酸性ガスなどが分解して、酸化アルミニウム（Al₂O₃）とフッ化カルシウム（CaF₂）が生成する。フッ化カルシウムは、フッ素製造の原料として知られる蛍石の主成分であり、酸で処理することによってフッ素ガスを発生させることができる。したがって、本発明方法によれば、極めて効率的にフッ素含有化合物を含むガスからフッ素を再利用可能な形態で回収することができる。

【0019】

本発明は、フッ素含有化合物などの分解処理剤として、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を用いることを特徴とする。本発明方法において用いることのできる分解処理剤は、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとを混合して造粒などの処理を施すことによって調製することができる。しかし、フッ素含有化合物などのより効率的な分

解処理を行うためには、分解処理剤として、水酸化アルミニウム粒子を核として、その表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成させることが好ましい。このように、水酸化アルミニウムの核粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の分解処理剤を、フッ素含有化合物などを含むガスと接触させると、まず、ガス中のPFC、酸性ガス成分などは水酸化アルミニウムと反応して、HFを生成させる。次に、生成したHFが直ちに水酸化アルミニウム粒子表面上に存在する水酸化カルシウムの微粒子と反応することで、速やかにフッ化カルシウムとなる。このような形態の水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を用いると、従来法よりも低い温度でフッ素含有化合物などの分解反応を極めて効率的に進行させることが可能である。

【0020】

水酸化アルミニウム核粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子は、例えば、水酸化カルシウム微粒子と水酸化アルミニウム粒子とを粉体混合した後に、水を添加して混合し、押出して造粒し、造粒体を乾燥することによって形成することができる。このような形態の凝集粒子において、中心部の水酸化アルミニウム粒子の粒径と外側の水酸化カルシウムの微粒子の粒径との粒径比は、5:1~20:1が好ましい。また、中心部の水酸化アルミニウム粒子の粒径は50~100 μm が好ましく、60 μm ~90 μm がより好ましく、外側の水酸化カルシウムの微粒子の粒径は3~10 μm が好ましく、約5 μm がより好ましい。例えば、約5 μm 程度の粒径の水酸化カルシウム微粒子と約60 μm 以上の粒径の水酸化アルミニウム粒子とを用いて上記の方法により造粒することにより、本発明において用いることのできる水酸化アルミニウム核粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成することができる。また、凝集粒子における水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの比（モル比）は、3:7~7:3が好ましく、約4:6が最も好ましい。

【0021】

本発明方法において、フッ素含有化合物などを含む被処理ガスと、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物とを接触させて反応させる際の温度は、通常は500℃~800℃であり、600~700℃が好ましく、約650℃程度が最も好ましい。

【0022】

また、本発明の他の態様においては、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を充填したカラムを直列に2段設置し、両カラムの温度に差異を設けて、ここに被処理ガスを直列に流すことができる。PFCの中でもC₄F₈などは、CF₄、C₂F₆などと比較して特に分解に高温が必要であり、被処理ガス中にこれらの分解に高温が必要なPFCが含まれている場合には、処理温度を高くする必要がある。しかしながら、処理温度を高くすると、エネルギー消費の観点から不利なだけでなく、水酸化アルミニウム及び水酸化カルシウムの一部が脱水反応を起こしてそれぞれ酸化アルミニウム及び酸化カルシウムとなるために、反応活性が低下してしまうという問題がある。このような場合、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を充填した処理カラムを2段直列に設置して、1段目の処理カラムは処理温度を低く設定して、低い温度でも十分に分解が可能なCF₄、C₂F₆などのPFCや、CO、酸性ガスを分解し、次に2段目の処理カラムでは処理温度を高く設定して、1段目カラムで分解できなかったC₄F₈などを分解処理するようにすれば、省エネルギーを図ると共に水酸化アルミニウム及び水酸化カルシウムの脱水を防ぎつつ、全ての種類のフッ素含有化合物などの分解対象物を効率よく分解処理することができる。このように2段の処理を行う場合、1段目での反応温度は、500~700℃が好ましく、より好ましくは600~700℃、最も好ましくは約650℃程度であり、2段目での反応温度は、650~800℃が好ましく、より好ましくは700~800℃、最も好ましくは約750℃程度であり、2段目の処理カラムの温度を1段目の処理カラムよりも50~150℃高くすることが好ましい。

【0023】

更に、このように処理カラムを2段構成とすることにより、1段目の処理カラム中の処理剤が疲弊して分解対象物が未分解のまま少量リークしてきた場合でも、これを2段目の

処理カラムで分解処理することができる。したがって、1 段目の処理カラム中の処理剤（水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムの混合物）を、その能力を完全に使い切るまで使用することができる。よって、カラム内の処理剤の交換頻度を大きく減少させることができ、ランニングコストの大幅な低減を図ることができる。なお、このような目的で処理カラムを 2 段設ける場合には、1 段目の処理カラムと 2 段目の処理カラムの反応温度は同等に設定してもよい。

【0024】

図 1 に本発明の一態様にかかる方法を実施することのできるガス処理装置の概念図を示す。該装置は、反応カラム 2、反応カラム 2 に被処理ガスを導入するガス導入管 1、反応カラム 2 から反応後の生成ガスを排出する排気管 4 とを具備する。反応カラム 2 内には、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物 3 を含む処理剤 3 が充填されている。反応カラム 2 の外周には加熱装置 5 が配置されていて、反応カラム 2 内を所定の温度に加熱・維持している。フッ素含有化合物などを含む被処理ガスは、ガス導入管 1 を通って反応カラム 2 内に導入され、所定の加熱温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物と接触せしめられ、上記に説明した反応によって被処理ガス中の PFC などのフッ素含有化合物、酸性ガス、酸化性ガスが分解される。反応によって発生した CO_2 、 H_2O などは、排気管 4 を通って排出される。また、反応によって反応カラム内の処理剤は、酸化アルミニウム及びフッ化カルシウムとに転化されカラム内に残留する。使用後の処理剤を取出して、フッ化カルシウムを分離回収し、これを酸などで処理することによって、フッ化カルシウムからフッ素を生成させることができる。したがって、本発明装置によれば、フッ素含有化合物を含むガスから、極めて容易にフッ素を再利用可能な形態で回収することが可能である。なお、被処理ガス中に CO が含まれる場合や、処理反応によって CO が発生することが考えられる場合には、酸素供給管 6 より酸素を被処理ガスに加えて、反応カラム 2 内で CO の CO_2 への酸化を同時に行うことができる。

【0025】

また、本発明の他の態様にかかる 2 段処理を実施することのできるガス処理装置の概念図を図 2 に示す。図 2 においては、図 1 に示す装置と同じ構成要素に関しては、同じ参照番号を付し、説明を省略する。反応カラム 2 a、2 b 内にはそれぞれ水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤 3 a、3 b が充填されている。第 1 段反応カラム 2 a、第 2 段反応カラム 2 b 内は、加熱装置 5 a、5 b によって、上記に説明した 2 段処理におけるそれぞれの所定の温度に設定される。例えば、1 段目反応カラム 2 a を約 650°C 、2 段目反応カラム 2 b を約 750°C に設定することができる。PFC 等のフッ素含有化合物、酸性ガスなどを含む被処理ガスが導入管 1 を通って第 1 段反応カラム 2 a 内に導入される。第 1 段反応カラム 2 a では、約 650°C の温度で被処理ガスが水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物と接触せしめられ、酸性ガス、及び PFC のうち比較的低温で分解することのできる CF_4 、 C_2F_6 等が分解される。被処理ガスは、次に連絡管 7 を通って第 2 段反応カラム 2 b に導入される。そして、第 2 段反応カラム 2 b では、分解するのに高い温度が必要な C_4F_8 等の PFC や、第 1 段反応カラム 2 a で分解しきれずにリークしてきた分解対象物が、約 750°C の温度で分解処理される。

【0026】

本発明は、上記に説明したようなフッ素含有化合物を含むガスの処理装置にも関する。

また、上記において説明したように、本発明方法によれば、フッ素含有化合物などを含むガスを処理して、フッ素を回収可能な形態で回収することができる。よって、本発明の他の態様は、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を用いることを特徴とする、フッ素含有化合物を含むガスからフッ素を回収する方法及び装置にも関する。

【0027】

本発明の各種態様は以下の通りである。

1. フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【0028】

2. フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガスを含む被処理ガスを除害処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【0029】

3. フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又はCOを含む被処理ガスを除害処理する方法であって、当該被処理ガスに酸素を添加して水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【0030】

4. 水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している上記第1項～第3項のいずれかに記載の方法。

【0031】

5. 水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と、フッ素含有化合物を含む被処理ガスとを、550℃～850℃の温度で接触させる上記第1項～第4項のいずれかに記載の方法。

【0032】

6. フッ素含有化合物を含む被処理ガスを、最初に500～700℃の温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させ、次に650～800℃の範囲であって、最初の温度よりも50～150℃高い温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させる上記第1項～第4項のいずれかに記載の方法。

【0033】

7. フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置。

【0034】

8. フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガスを含む被処理ガスを除害処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置。

【0035】

9. フッ素含有化合物及び／又は酸化性ガス及び／又は酸性ガス及び／又はCOを含む被処理ガスを除害処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラム、上記被処理ガスを処理カラムに導入する前に上記被処理ガスに酸素を添加する手段若しくは上記処理カラムに酸素を導入する酸素導入管を具備することを特徴とする装置。

【0036】

10. 水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している上記第7項～第9項のいずれかに記載の装置。

【0037】

11. 処理カラムの中空内部が550℃～850℃に加熱される上記第7項～第10

項のいずれかに記載の装置。

【0038】

12. 処理カラムが2段直列に接続されており、1段目の処理カラムの中空内部が500～700℃に加熱され、2段目の処理カラムの中空内部が650～800℃の範囲であって、1段目の処理カラムの中空内部の温度よりも50～150℃高い温度に加熱される上記第7項～第10項のいずれかに記載の装置。

【0039】

13. フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理してフッ素を回収する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法。

【0040】

14. 水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している上記第13項に記載の方法。

【0041】

15. 水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と、フッ素含有化合物を含む被処理ガスとを、550℃～850℃の温度で接触させる上記第13項又は第14項に記載の方法。

【0042】

16. フッ素含有化合物を含む被処理ガスを、最初に500～700℃の温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させ、次に650～800℃の範囲であって、最初の温度よりも50～150℃高い温度で水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させる上記第13項又は第14項に記載の方法。

【0043】

17. フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理してフッ素を回収する装置であって、
上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置。

【0044】

18. 水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物が、水酸化アルミニウム粒子の表面上に水酸化カルシウムの微粒子が付着した形態の凝集粒子を形成している上記第17項に記載の装置。

【0045】

19. 処理カラムの中空内部が550℃～850℃に加熱される上記第17項又は第18項に記載の装置。

【0046】

20. 処理カラムが2段直列に接続されており、1段目の処理カラムの中空内部が500～700℃に加熱され、2段目の処理カラムの中空内部が650～800℃の範囲であって、1段目の処理カラムの中空内部の温度よりも50～150℃高い温度に加熱される上記第17項又は第18項に記載の装置。

【0047】

以下の実施例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載は、本発明の技術思想を具現化する幾つかの実施例を例示するものであり、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0048】

実施例1

SUS製ミニカラム（径25mm×高さ150mm）に、 $Al(OH)_3$ と $Ca(OH)_2$

の混合成形体（柱状品、径2.9mm×高さ2～6mm）を4.9mL充填した。かかる混合成形体は、約5 μ mの粒径のCa(OH)₂微粒子と約60 μ m以上の粒径のAl(OH)₃粒子とを粉体混合した後に、水を添加して混合し、押出して造粒し、造粒体を乾燥して成形したもので、粒径約60 μ mの水酸化アルミニウム粒子を核として、その周りに粒径約5 μ mの水酸化カルシウムの微粒子が付着している凝集粒子（水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとのモル比＝4：6）を形成するものであった。このカラムをセラミック電气管状炉に装着した。処理槽の中心部に熱電対を挿入して、650℃となるように温度制御した。処理槽が650℃に安定したら、CF₄の流入濃度を1.0％に調整したN₂ベースのガスを410mL/minでカラムに通ガスした。カラム出口ガスを、ガスクロマトグラフ質量分析装置（アネルバ製、AGS-7000U）及びFT-IR分析装置（マトソン社製、Infinity6000）で分析して、ガス中のCF₄及びHFを測定した。

【0049】

6時間通ガス後のカラム出口ガス中のCF₄濃度は95ppmであり、次式より求めた除去率は99.1％であった。また、出口ガス中のHFは不検出であった。

【式1】

【0050】

$$\text{CF}_4 \text{ 除去率} = \frac{\text{CF}_4 \text{ 流入濃度} - \text{CF}_4 \text{ 出口濃度}}{\text{CF}_4 \text{ 流入濃度}} \times 100$$

【0051】

実施例2

実施例1で用いたものと同じ寸法のSUS製ミニカラムを2筒用意し、それぞれに実施例1と同じAl(OH)₃とCa(OH)₂の混合成形体を4.9mLずつ充填し、セラミック電气管状炉に装着した。2筒を直列に接続し、1筒目を650℃、2筒目を750℃に温度制御した。CF₄の流入濃度を520ppm、C₄F₈の流入濃度を1210ppmに調整したN₂ベースのガスを410mL/minで通ガスした。実施例1と同様にカラム出口ガスを分析した。

【0052】

6時間通ガス後の各筒の出口ガス分析結果及び除去率を表1に示す。1筒目でCF₄は除去されるものの、C₄F₈の除去率が低かった。しかしながら、2筒目では、C₄F₈の除去率が99.96％に向上した。この時点で、2筒とも出口ガス中のHFは不検出であった。

【0053】

【表1】

表1：実施例2の結果

		1筒目出口ガス	2筒目出口ガス
出口濃度 ppm	CF ₄	0.38	<0.2
	C ₄ F ₈	890	0.46
	HF	<1	<1
除去率 %	CF ₄	99.9	100
	C ₄ F ₈	26.4	99.96

【0054】

実施例3

実施例1で用いたものと同じ寸法のSUS製ミニカラムを2筒用意し、それぞれに実施例1と同じAl(OH)₃とCa(OH)₂の混合成形体を4.9mLずつ充填し、セラミック電气管状炉に装着した。2筒を直列に接続し、1筒目を650℃、2筒目を750℃に温度制御した。流入濃度を、CF₄：550ppm、C₄F₈：1200ppm、C₂F₆：320ppm、SiF₄：440ppm、CO：3.2％、O₂：4.1％に調整したN₂ベースのガスを410mL/minで通ガスした。実施例1と同様にカラム出口ガスを分析した。

【0055】

6時間通ガス後の各筒の出口ガス分析結果及び除去率を表2に示す。PFC、SiF₄、HF、COは、いずれも2筒目出口で高い除去率が得られた。

【0056】

【表2】

表2：実施例3の結果

		通ガス時間 hr					
		1	4	7	8	12	16
1 筒目出口ガス							
出口濃度 ppm	C ₄ F ₈	870	1010	940	940	920	920
	C ₂ F ₆	13	46	40	63	63	74
	CF ₄	16	18	71	1.6	3.2	6.5
	CO	5	90	700	960	1600	3000
	CO ₂	8300	4450	17700	32300	33200	32600
	SiF ₄	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	HF	<1	<1	<1	<1	<1	<1
除去率 %	C ₄ F ₈	29.8	18.5	24.2	24.2	25.8	25.8
	C ₂ F ₆	95.9	85.6	87.5	83.4	80.3	76.9
	CF ₄	97.1	96.7	87.1	99.7	97.1	96.9
2 筒目出口ガス							
出口濃度 ppm	C ₄ F ₈	72	83	79	54	46	51
	C ₂ F ₆	5.9	24	26	4.9	6.0	8.8
	CF ₄	6.4	5.5	8.0	<0.2	<0.2	<0.2
	CO	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	CO ₂	11600	7680	19700	35900	39300	38600
	SiF ₄	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	HF	4	<1	<1	<1	<1	<1
除去率 %	C ₄ F ₈	94.2	93.3	93.6	95.6	96.3	95.9
	C ₂ F ₆	98.2	92.5	91.9	98.5	98.1	97.3
	CF ₄	98.8	99.2	99.3	100	100	100

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明によれば、従来の酸化アルミニウムを使用する方法と比較して低い温度でフッ素含有化合物を含むガスを処理してPFC等のフッ素含有化合物などを分解処理することができるのに加えて、フッ素を再利用可能な形態で回収することができるので、フッ素のリサイクルにも寄与し、工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

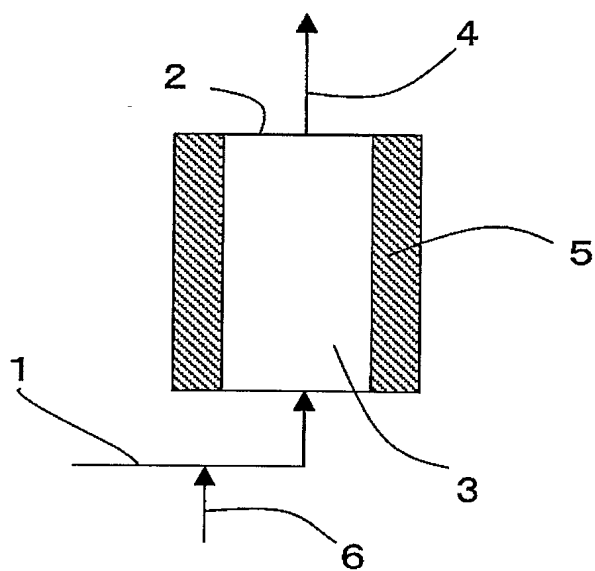
【0058】

【図1】本発明の一態様にかかるガス処理装置の概念図である。

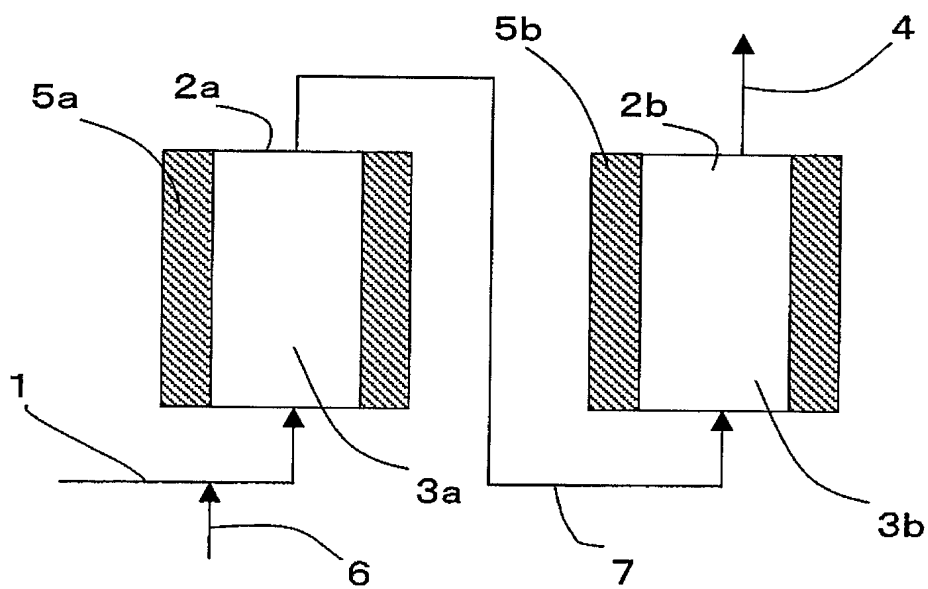
【図2】本発明の他の態様にかかるガス処理装置の概念図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 PFCを低温でも効率よく分解することができ、更に分解した生成物からフッ素を効率よく回収して再利用に供することのできるフッ素含有化合物含有排ガスの処理方法及び処理装置を提供する。

【解決手段】 本発明の一態様は、フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する方法であって、当該被処理ガスを水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤と接触させることを特徴とする方法に関する。また、本発明の他の態様は、フッ素含有化合物を含む被処理ガスを処理する装置であって、上記被処理ガスが通気可能で、水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの混合物を含む処理剤が充填されている中空内部、上記中空内部の温度を所定温度に加熱可能な加熱手段、上記中空内部に上記被処理ガスを導入するための被処理ガス導入口、上記中空内部から生成ガスを排出する排気管、を備える処理カラムを具備することを特徴とする装置に関する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 8 0 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名 株式会社荏原製作所

特願 2 0 0 4 - 0 8 0 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名

京セラ株式会社